

Kilka słów o flogistonie, czyli o tym, jak błędna teoria przyniosła nauce wiele pożytku

Mikołaj JĘDRUSIAK

Dawni uczeni prezentowali rozmaite poglądy, od przesiąkniętych myśleniem magicznym (które często służyło zamaskowaniu niedostatków wiedzy) do zupełnie racjonalnych. Cechą wspólną ogółu badaczy przyrody było – i nadal jest – kierowanie się rozumem. Samo racjonalne wnioskowanie na podstawie przeprowadzonych eksperymentów nie gwarantuje jednak skonstruowania poprawnej teorii wyjaśniającej istotę obserwowanych zjawisk. Jednym z klasycznych przykładów takiego błędnie skonstruowanego formalizmu jest pochodząca z XVII wieku teoria flogistonu. Zdominowała ona umysły naukowców na następne sto lat.

A wieki XVII i XVIII były ciekawym okresem przejściowym w historii nauki. Myśl oświeceniowa nakazywała sceptycznie podchodzić do wcześniejszych, alchemicznych lub pochodzących wprost od Arystotelesa poglądów na przyrodznawstwo. Jednocześnie nauki takie jak fizyka czy chemia w formie zbliżonej do współczesnej ukształtowały się dopiero pod koniec wieku XVIII. W miejsce dawnych poglądów starano się więc wbudować nowe teorie, już prawie współczesne, ale jeszcze nie całkiem. A wszystko to np. bez dostępu do wystarczająco dokładnych technik pomiarowych.

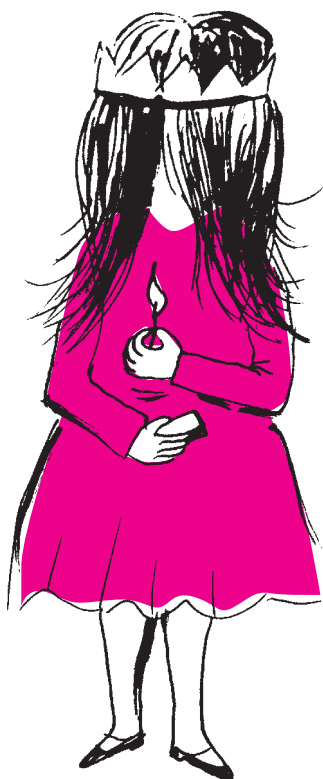
Skoncentrujemy się na znanej ludzkości od niepamiętnych czasów reakcji chemicznej, jaką jest spalanie. Spalić można wiele rzeczy – drewno wystarczy wrzucić do ogniska. Sztabkę żelaza można wyżarzyć w piecu. Niektórych obiektów spalić nie sposób, jak np. kamień czy złoto. Czemu tak się dzieje?

Uczeni wiedzieli, że spalanie jest „reakcją”, to znaczy, że dochodzi do istotnej zmiany właściwości spalanego obiektu. Wszak widać, że popiół to zupełnie coś innego niż kawałek drewna oraz, co ważniejsze, że oba te obiekty wykazują zupełnie różną aktywność w reakcjach chemicznych. Tradycyjna teoria, pochodząca od Arystotelesa, mówiła, że wszelkie obiekty składają się z czterech (lub innej liczby) żywiołów. Reakcje polegają zaś albo na wymianie żywiołów między reagującymi indywidualiami, albo na zmianie sposobu rozmieszczenia żywiołów w obrębie danego obiektu. Obecnie mówimy o około 120 żywiołach, zwanych pierwiastkami. Ogólna idea jest jednak bardzo podobna.

Pozostając pod wpływem tego poglądu, jednak odrzucając wiele z jego metafizycznych aspektów, w roku 1697 r. Georg E. Stahl przedstawił spójną teorię wyjaśniającą, między innymi, mechanizm reakcji spalania. Zaproponował on istnienie flogistonu, swego rodzaju fluidu lub gazu, przepelniającego rozmaite ciała, odpowiedzialnego za procesy palenia i wymiany ciepła. Był to obiekt podobny do tradycyjnego żywiołu ognia, z tą różnicą, że utożsamiany nie tyle z żółtym, gorącym płomieniem, co swego rodzaju budulcem materii, którego ów płomień jest emanacją. Stahl sądził bowiem, że ogień i ciepło, jako obiekty wtórne, powstają na skutek przepływu flogistonu między ciałami. I na tym pomysłe zbudował całą teorię.

Rozumował w sposób następujący. Skoro spalanie polega na przepływie flogistonu między paliwem a otoczeniem, to należy ustalić kierunek tego przepływu. Ponieważ palone obiekty na ogół zamieniają się w popiół lub proch, a więc na drodze reakcji wytracają swoją uporządkowaną strukturę, rozdrabniają się, to można pomyśleć, że flogiston przy tym ulatuje. Podobnie jak ciecz wylewająca się z rozbitego naczynia. Zatem flogiston przepływa od paliwa do powietrza. Stąd dalszy wniosek, że obiekty łatwopalne zawierają go dużo, niepalne zaś mało lub wcale.

W prosty sposób Stahl wyjaśnił w zasadzie wszystkie znane ówczesnie odwracalne procesy utleniania i redukcji. Skoro bowiem sztabka metalu zawiera w sobie nieco flogistonu, a metal ten można w wysokiej temperaturze spalić (czemu towarzyszy uwolnienie flogistonu do otoczenia), to można



*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski



Rozwiązanie zadania M 1518.

Udowodnimy, że wszystkie liczby pomalowano tym samym kolorem. Przyjmijmy oznaczenie $a \sim b$, jeżeli $a + b \mid a^2 + b^2$ oraz niech $f(n) = n(n - 1)$. Zauważmy, że dla każdego $n > 1$ liczba

$$n^2 + f(n)^2 = n^2(1 + (n - 1)^2)$$

jest podzielna przez $n + f(n) = n^2$, a zatem $n \sim f(n)$. Ponadto, dla każdego $n > 1$ liczba

$$\begin{aligned} f(n)^2 + f(n + 1)^2 &= \\ &= n^2(n - 1)^2 + n^2(n + 1)^2 = \\ &= 2n^2(n^2 + 1) \end{aligned}$$

jest podzielna przez $f(n) + f(n + 1) = 2n^2$, skąd wniosek, że $f(n) \sim f(n + 1)$. Wobec tego dla dowolnych liczb całkowitych $m > n > 1$ otrzymujemy

$$n \sim f(n) \sim f(n + 1) \sim \dots \sim f(m) \sim m,$$

co oznacza, że liczby m i n pomalowano tym samym kolorem.

pomyśleć, że późniejsze zestawienie tego produktu spalania z ciałem bogatym we flogiston (jak na przykład węgiel) sprawi, że przynajmniej część flogistonu przepłynie od węgla z powrotem do wypalonego żelaza, przywracając mu tym samym pierwotną postać. Praktyka metalurgiczna podpowiada, że istotnie tak się dzieje. Takie podejście pozwoliło posegregować różne substancje względem zawartości flogistonu, a w konsekwencji przewidzieć kierunek zachodzenia różnych reakcji. Na podobnej zasadzie oparty jest współczesny szereg napięciowy metali, obecnie mówimy jednak o przepływie nie flogistonu, a elektronów. Teoria świeciła triumfy.

Stahl słusznie uważał, wbrew ówczesnemu pogładowi, że procesy gwałtownego spalania i powolnej korozji metalu to w istocie ta sama reakcja utleniania. Różnicę widział jedynie w tempie wymiany flogistonu, tłumacząc tym brak widocznego płomienia i wydzielania się ciepła w procesie korozji.

Teoria Stahla ma jednak pewien mankament, który przyczynił się wiek później do jej obalenia. Jest nim podstawowy pogląd, że spalany obiekt wytraca flogiston, a więc i część swojej masy. Na przełomie XVII i XVIII wieku metody wagowe były wciąż mało precyzyjne. Prawdopodobnie ze względu na niewłaściwą metodologię eksperymentalną w niektórych reakcjach utleniania można było zaobserwować spadek masy, w innych jej wzrost. Pod koniec wieku XVIII nabrano natomiast pewności, że ciężar palonego obiektu wzrasta. Zwolennicy teorii flogistonu tymczasowo obronili się twierdzeniem, że flogiston jest fluidem bardzo lekkim, lżejszym od powietrza. Wszak widać, że ogień, pochodna flogistonu, kieruje się zawsze ku górze. Ciało bogate we flogiston jest więc jak balon – unosi się ku górze, a jego ciężar jest mały. Wytracając flogiston, zwiększa swój ciężar (zakładając oczywiście, że ubytkowi masy towarzyszy stosowny spadek objętości ciała, tak aby doprowadzić do wzrostu gęstości – co było nierozstrzygalne). Konkurencyjny pogląd, że flogiston ma masę wręcz ujemną, w obliczu wielkiego autorytetu Newtona uznano szybko za zbyt ekscentryczny.

Taka sytuacja mogłaby w zasadzie trwać dalej, gdyby nie Lavoisier. W roku 1783 przeprowadził reakcję spalania pod szczelnym przykryciem. Zaobserwował on, że ciśnienie gazu wewnątrz klosza maleje. A przecież powinno rosnąć, fluid flogistonu miał wydzielać się z paliwa do otoczenia. Tego spostrzeżenia nie dało się już zbyć argumentami rodem z Archimedesa. Wniosek jest prosty – transport pewnego składnika materii odbywa się w przeciwnym kierunku niż sądzono, z powietrza do paliwa.

Obrońcy flogistonu przyznali, że istotnie, co do kierunku przepływu mylili się, jednak cała reszta teorii, po stosownych korektach, pozostaje w mocy. Lavoisier podał później (1789) przekonujące dowody, że wymienianym na drodze reakcji spalania składnikiem nie jest flogiston, a odkryty przez niego wcześniej tlen (1777, chociaż pierwszeństwo odkrycia jest dyskusyjne). Ostatnie próby flogistyków twierdzących, że, być może, flogiston jest po prostu tlenem, upadły w obliczu poznanych reakcji utleniania metali za pomocą kwasów beztlenowych.

Tu w zasadzie historia mogłaby się zakończyć. Powiedzmy tylko, że przed śmiercią w wyniku rewolucji Lavoisier zdążył jeszcze rozpropagować teorię ciepłika, zastępując tym samym jeden fluid ciepły innym, równie nieistniejącym. Teorie flogistonu i ciepłika istniały w nauce jeszcze przez kilka dziesięcioleci. Wbrew pozorom z pewnym pożytkiem, w wielu przypadkach dawały one bowiem poprawne wyniki.

Flogiston jest przykładem teorii skonstruowanej za pomocą z grubsza poprawnego rozumowania wychodzącego z fałszywych przesłanek, a mimo to dającej w dużej mierze dobre wnioski. Była to chyba pierwsza teoria naukowa wprowadzająca pewien porządek w zbiorze luźnych faktów z dziedziny chemii. Pośrednio przyczynił się flogiston do późniejszego rozwoju nauk o ciepłe. Upadł dopiero po latach, wraz z odkryciem nowych faktów doświadczalnych. Współcześnie w naukach przyrodniczych pod tym względem nie dzieje się „nic nowego pod słońcem”.

Więcej szczegółów można znaleźć w książkach:
A.K. Wróblewski, *Historia fizyki*;
W.H. Brock, *Historia chemii*;
R. Mierzecki, *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*
oraz
R. Mierzecki, *Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794) Geniusz skojarzeń*.